



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 G03G 9/087</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/23534</p> <p>(43) 国際公開日 1999年5月14日(14.05.99)</p>																					
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04912</p> <p>(22) 国際出願日 1998年10月30日(30.10.98)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平9/315801</td> <td>1997年10月31日(31.10.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/315802</td> <td>1997年10月31日(31.10.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/315803</td> <td>1997年10月31日(31.10.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/315804</td> <td>1997年10月31日(31.10.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/333610</td> <td>1997年11月17日(17.11.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/333611</td> <td>1997年11月17日(17.11.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/333612</td> <td>1997年11月17日(17.11.97)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒605-0995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 Kyoto, (JP)</p>		特願平9/315801	1997年10月31日(31.10.97)	JP	特願平9/315802	1997年10月31日(31.10.97)	JP	特願平9/315803	1997年10月31日(31.10.97)	JP	特願平9/315804	1997年10月31日(31.10.97)	JP	特願平9/333610	1997年11月17日(17.11.97)	JP	特願平9/333611	1997年11月17日(17.11.97)	JP	特願平9/333612	1997年11月17日(17.11.97)	JP	<p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 中西秀男(NAKANISHI, Hideo)[JP/JP] 福島 元(FUKUSHIMA, Hajime)[JP/JP] 〒605-0995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 矢野正行(YANO, Masayuki) 〒612-8450 京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町9番地 メモワールビル Kyoto, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平9/315801	1997年10月31日(31.10.97)	JP																					
特願平9/315802	1997年10月31日(31.10.97)	JP																					
特願平9/315803	1997年10月31日(31.10.97)	JP																					
特願平9/315804	1997年10月31日(31.10.97)	JP																					
特願平9/333610	1997年11月17日(17.11.97)	JP																					
特願平9/333611	1997年11月17日(17.11.97)	JP																					
特願平9/333612	1997年11月17日(17.11.97)	JP																					
<p>(54)Title: TONER AND TONER BINDER</p> <p>(54)発明の名称 トナーおよびトナーバインダー</p> <p>(57) Abstract A toner comprising a toner binder and a colorant, characterized by comprising resin particles prepared by extending and/or cross-linking a dispersion of a reactive prepolymer (α) in an aqueous medium with an extender and/or a cross-linker (β). The toner has a Wadell's operational sphericity of 0.90 to 1.00 and is excellent in flow, transferability, hot storability, low-temperature fixability, and hot offset resistance.</p>																							

(5.7)要約

トナーバインダーおよび着色剤からなるトナーにおいて、水系媒体中の反応性基含有プレポリマー (α) からなる分散体を伸長剤および／または架橋剤 (β) により伸長反応および／または架橋反応させた樹脂粒子からなることを特徴とするトナーである。W a d e l l の実用球形度が 0.90 ~ 1.00 であり、流動性、転写性、耐熱保存性、低温定着性及び耐ホットオフセット性に優れる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LJ リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シェラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサオ	MK マケドニア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	ML モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	

明 細 書

トナーおよびトナーバインダー

技術分野

本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられるトナーおよび該トナーなどに用いられるトナーバインダーに関する。

背景技術

従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられるトナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステルなどのトナーバインダーを着色剤などと共に熔融混練し、微粉碎したものが用いられている。

これらのトナーは紙などの支持体に現像された後、熱ロールを用いて加熱熔融することで定着されるが、その際、熱ロール温度が高すぎるとトナーが過剰に熔融し熱ロールに融着する問題（ホットオフセット）が発生する。また、熱ロール温度が低すぎるとトナーが十分に熔融せず定着が不十分になる問題が発生する。省エネルギー化、装置の小型化の観点から、よりホットオフセット発生温度が高く（耐ホットオフセット性）、かつ定着温度が低い（低温定着性）トナーが求められている。

また、トナーが保管中および装置内の雰囲気温度下でブロッキングしない耐熱保存性が必要である。

とりわけフルカラー用においては、その画像の光沢性が必要なことから、トナーの熔融粘度はより低いことが要請され、その要請を充足する結果、ホットオフセットが発生しやすい。この問題を回避するため、従来からフルカラー用では、熱ロールにシリコンオイルを塗布すること

が行われている。

しかしながら、熱ロールにシリコンオイルを塗布する方法は、オイル塗布装置が必要であり装置が複雑、大型となるとともに、熱ロールの劣化をも引き起こし、一定期間毎のメンテナンスを必要とする。さらに、コピー用紙、OHP（オーバーヘッドプロジェクター）用フィルム等にオイルが付着することが不可避であり、色調が悪化する問題がある。

一方、近年、高画質化、解像度の向上のためにトナーの小粒径化のニーズが強まっている。しかし、従来の混練粉碎トナーはその形状が不定型であるために、小粒径とした場合に粉体流動性が不十分となり、現像装置へのトナーの供給が困難になるとともに、転写性が悪化する問題が生じる。

上記問題点のうち、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性を両立させるものとして、①多官能のモノマーを用いて部分架橋せしめたポリエステルをトナーバインダーとして用いたもの（特開昭57-109825号公報）、②ウレタン変性したポリエステルをトナーバインダーとして用いたもの（特公平7-101318号公報）などが提案されている。

また、フルカラー用に熱ロールへのオイル塗布量を低減するものとして、③ポリエステル微粒子とワックス微粒子を造粒したもの（特開平7-56390号公報）が提案されている。

さらに、小粒径化した場合の粉体流動性、転写性を改善するものとしては、④着色剤、極性樹脂および離型剤を含むビニル単量体組成物を水中に分散させた後、懸濁重合した重合トナー（特開平9-43909号公報）、⑤ポリエステル系樹脂からなるトナーを水中にて溶剤を用いて

球形化したトナー（特開平 9 - 3 4 1 6 7 号公報）が提案されている。

しかし、①～③に開示されているトナーは、いずれも粉体流動性、転写性が不十分であり、小粒径化して高画質化できるものではない。

さらに、①および②に開示されているトナーは、耐熱保存性と低温定着性の両立がまだ不十分であるとともに、フルカラー用には光沢性が発現しないため使用できるものではない。また、③に開示されているトナーは低温定着性が不十分であるとともに、オイルレス定着におけるホットオフセット性が満足できるものではない。

④および⑤に開示されているトナーは粉体流動性、転写性の改善効果は見られるものの、④に開示されているトナーは、低温定着性が不十分であり、定着に必要なエネルギーが多くなる問題点がある。特にフルカラー用のトナーではこの問題が顕著である。⑤に開示されているトナーは、低温定着性では④より優れるものの、耐ホットオフセット性が不十分であり、フルカラー用において熱ロールへのオイル塗布を不用にできるものではない。

本発明の第 1 の目的は、小粒径トナーとした場合の粉体流動性、転写性に優れるとともに、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れたトナーの提供である。

第 2 の目的は、フルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、かつ熱ロールへのオイル塗布を必要としないトナーの提供である。

発明の開示

上記目的を達成すべく、鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は以下の 3 発明 [I] ～ [III] である。

【Ⅰ】：トナーバインダーおよび着色剤からなるトナーにおいて、該トナーのW a d e l lの実用球形度が0.90～1.00であり、該トナーバインダーがウレタン結合および／またはウレア結合で変性されたポリエステル（i）からなることを特徴とするトナー。

【Ⅱ】：トナーバインダーおよび着色剤からなるトナーにおいて、水系媒体中の反応性基含有プレポリマー（ α ）からなる分散体を伸長剤および／または架橋剤（ β ）により伸長反応および／または架橋反応させた樹脂粒子からなることを特徴とするトナー。

【Ⅲ】：ポリオール（1）とポリカルボン酸（2）から誘導されるポリエステルからなるトナーバインダーにおいて、該ポリエステルが、ウレタン結合および／またはウレア結合で変性されたポリエステル（i）と、ウレタン結合でもウレア結合でも変性されていないポリエステル（ii）からなることを特徴とするトナーバインダー。

本発明のトナーおよびトナーバインダーは以下の効果を奏する。

1. 粉体流動性に優れ、現像性、転写性に優れる。
2. 容易に小粒径のトナーが得られ、鮮鋭性に優れる。
3. 耐熱保存性に優れ、かつ、低温定着性と耐ホットオフセット性のいずれにも優れる。
4. カラートナーとした場合の光沢性に優れ、かつ耐ホットオフセット性が優れるため、定着ロールにオイル塗布をする必要がない。
5. カラートナーとした場合の透明性が高く、色調に優れる。
6. 混練・粉碎が不要であり、また、多量の溶剤を必要としないことから経済的である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳述する。

本発明〔I〕において、W a d e l lの実用球形度とは、（粒子の投影面積に等しい円の直径）÷（粒子の投影像に外接する最小円の直径）で表される値であり、トナー粒子を電子顕微鏡観察することで測定できる。

本発明〔I〕のトナーのW a d e l lの実用球形度は、通常0.90～1.00、好ましくは0.95～1.00、さらに好ましくは0.98～1.00である。本発明においては、全トナー粒子個々の実用球形度が上記の範囲である必要はなく、個数平均として上記範囲内であればよい。個数平均は、得られたトナー粒子のうち、ランダムに約20個を取り出し、測定した値から算出される。

また、トナーの粒径は、中位径（d50）が通常2～20 μ m、好ましくは3～10 μ mである。

ウレタン結合および／またはウレア結合で変性されたポリエステル（i）のうち、ウレタン結合で変性されたポリエステル（i-a）としては、ポリオール（1）とポリカルボン酸（2）の重縮合物でかつ水酸基を有するポリエステルと、ポリイソシアネート（3）との反応物などが挙げられる。

（1）と（2）の重縮合物に水酸基を含有させる方法としては、

（2）中のカルボキシル基よりも（1）中の水酸基のモル数を過剰に反応させることなどが挙げられる。

水酸基を有するポリエステルの1分子あたりに含有する水酸基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5～3個、さらに好ましくは、平均

1. 8 ~ 2. 5 個である。1 分子当たり 1 個以上にすることで、ウレタン変性ポリエステル分子量が高くなり、耐ホットオフセット性が向上する。

ポリオール (1) としては、ジオール (1-1) および 3 価以上のポリオール (1-2) が挙げられ、(1-1) 単独、または (1-1) と少量の (1-2) の混合物が好ましい。

ジオール (1-1) としては、炭素数 2 ~ 18 のアルキレングリコール (エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、ドデカンジオールなど) ; 炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基を有し、分子量 106 ~ 10000 のアルキレンエーテルグリコール (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど) ; 炭素数 5 ~ 18 の脂環式ジオール (1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノール A など) ; 炭素数 12 ~ 23 のビスフェノール類 (ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S など) ; 上記脂環式ジオールまたはビスフェノール類の炭素数 2 ~ 18 のアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、 α -オレフィンオキサイドなど) 付加物 (付加モル数は 2 ~ 20) などが挙げられる。

これらのうち好ましいものは、炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコールおよびビスフェノール類の炭素数 2 ~ 18 のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類 (特にビスフェノール

ル A) のアルキレンオキサイド付加物 (特にエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの 2 ~ 3 モル付加物)、およびこれと炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコール (特にエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール) との併用である。

併用の場合の比率は、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物が、通常 30 モル % 以上、好ましくは 50 モル % 以上、特に好ましくは 70 モル % 以上である。

3 価以上のポリオール (1 - 2) としては、3 ~ 8 価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール (グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど) ; 3 価 ~ 8 価またはそれ以上のフェノール類 (トリスフェノール P A、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど) ; 上記 3 価以上のポリフェノール類の炭素数 2 ~ 18 のアルキレンオキサイド付加物 (付加モル数は 2 ~ 20) などが挙げられる。

ポリカルボン酸 (2) としては、ジカルボン酸 (2 - 1) および 3 価以上のポリカルボン酸 (2 - 2) が挙げられ、(2 - 1) 単独、および (2 - 1) と少量の (2 - 2) の混合物が好ましい。

ジカルボン酸 (2 - 1) としては、炭素数 2 ~ 20 のアルキレンジカルボン酸 (コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、ドデシルコハク酸など) ; アルケレンジカルボン酸 (マレイン酸、フマル酸など) ; 芳香族ジカルボン酸 (フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数 4 ~ 20 のアルケニレ

ンジカルボン酸（特にアジピン酸およびドデセニルコハク酸）および炭素数 8 ～ 20 の芳香族ジカルボン酸（特にイソフタル酸およびテレフタル酸）である。

3 価以上のポリカルボン酸（2-2）としては、炭素数 9 ～ 20 の芳香族ポリカルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸など）などが挙げられる。

なお、ポリカルボン酸（2）としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いてポリオール（1）と反応させてもよい。

ポリオール（1）とポリカルボン酸（2）の比率は、水酸基 [OH] とカルボキシル基 [COOH] の等量比 $[OH] / [COOH]$ として、通常 2 / 1 ～ 1 / 1、好ましくは 1.5 / 1 ～ 1 / 1、さらに好ましくは 1.3 / 1 ～ 1.02 / 1 である。

水酸基を有するポリエステルの数平均分子量は、通常 1000 ～ 20000、好ましくは、1500 ～ 15000、特に好ましくは 2000 ～ 10000 である。重量平均分子量は、通常 2000 ～ 50000、好ましくは、3000 ～ 30000、特に好ましくは 4000 ～ 20000 である。

水酸基を有するポリエステルの水酸基価は、通常 5 ～ 120、好ましくは 7 ～ 70、特に好ましくは 10 ～ 60 である。酸価は、通常 10 以下、好ましくは 5 以下、特に好ましくは 2 以下である。

ポリイソシアネート（3）としては、炭素数（NCO 基中の炭素を除く、以下同様）6 ～ 20 の芳香族ポリイソシアネート、炭素数 2 ～ 18 の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数 4 ～ 15 の脂環式ポリイソシアネ

ート、炭素数 8 ～ 15 の芳香脂肪族ポリイソシアネートおよびこれらのポリイソシアネートの変性物（ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物など）およびこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。

上記芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、1, 3-および/または 1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-および/または 2, 6-トリレンジイソシアネート（TDI）、粗製TDI、2, 4'-および/または 4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート（MDI）、粗製MDI〔粗製ジアミノフェニルメタン〔ホルムアルデヒドと芳香族アミン（アニリン）またはその混合物との縮合生成物；ジアミノジフェニルメタンと少量（たとえば 5 ～ 20 重量%）の 3 官能以上のポリアミンとの混合物〕のホスゲン化物：ポリアリルポリイソシアネート（PAPI）〕、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、4, 4', 4"-トリフェニルメタントリイソシアネート、m-および p-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネートなどが挙げられる。

上記脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス（2-イソシアナトエチル）フマレート、ビス（2-イソシアナトエチル）カーボネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエートなどの脂肪族ポリイソシア

ネートなどが挙げられる。

上記脂環式ポリイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート (水添TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシレート、2, 5-および/または2, 6-ノルボルナンジイソシアネートなどが挙げられる。

上記芳香脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート (XDI)、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI) などが挙げられる。

また、上記ポリイソシアネートの変性物には、変性MDI (ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI、トリヒドロカルビルホスフェート変性MDIなど)、ウレタン変性TDIなどのポリイソシアネートの変性物およびこれらの2種以上の混合物 [たとえば変性MDIとウレタン変性TDI (イソシアネート含有プレポリマー) との併用] が含まれる。

これらのうちで好ましいものは6~15の芳香族ポリイソシアネート、炭素数4~12の脂肪族ポリイソシアネート、および炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネートであり、とくに好ましいものはTDI、MDI、HDI、水添MDI、およびIPDIである。

また、水酸基を有するポリエステルとポリイソシアネート(3)を反応する際に、さらに他のポリオール(B)を併用することもできる。ポ

リオールを併用することで耐ホットオフセット性が向上する傾向にある。

ポリオール（B）としては、前記ポリエステルの構成成分であるポリオール（1）と同様なものが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2～12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類の炭素数2～18のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものは、炭素数2～6のアルキレングリコール（特にエチレングリコール、1,4-ブタンジオールおよび1,6-ヘキサジオール）およびビスフェノール類（特にビスフェノールA）のアルキレンオキサイド付加物（特にエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの2～3モル付加物）である。

水酸基を有するポリエステルとポリオールの比率は、水酸基の等量比として、通常1/0～1/5、好ましくは1/0～1/3である。

さらに、ウレタン変性ポリエステルの分子量を調整する目的で、モノオールを一部併用することもできる。併用する場合の比率は、全水酸基に対するモノオールの水酸基の等量比として、通常0.1～10等量%、好ましくは0.5～7等量%、特に好ましくは0.75～5等量%である。

モノオールとしては、炭素数1～22のアルキルアルコール（メタノール、エタノール、ブタノール、オクタノール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコールなど）；アラルキルアルコール（ベンジルアルコールなど）；フェノール類のアルキレンオキサイド付加物（フェノールのエチレンオキサイド付加物、ノニルフェノールのエチレンオキサイド付加物などで、付加モル数は2～20）などが挙げられる。

ポリイソシアネート（3）の比率は、イソシアネート基[NCO]と、

水酸基を有するポリエステルとポリオール合計 $[\text{OH}]$ の等量比 $[\text{NCO}] / [\text{OH}]$ として、通常 $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは $1.2/1 \sim 1/1.2$ である。

$[\text{NCO}] / [\text{OH}]$ を上記範囲にすることで、ウレタン変性ポリエステルの分子量が高くなり、耐ホットオフセット性が向上する。

ウレタ結合で変性されたポリエステル (i-b) としては、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (a) とアミン類 (b) との反応物などが挙げられる。

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (a) としては、ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) の重縮合物でかつ活性水素含有基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート (3) と反応させた物などが挙げられる。

上記ポリエステルの有する活性水素含有基としては、水酸基 (アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、カルボキシ基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

アルコール性水酸基を有するポリエステルは、前述のウレタ結合で変性されたポリエステルの場合と同様にポリオールを過剰に用いることで得られる。また、カルボキシ基を有するポリエステルは、逆にポリカルボン酸を過剰に用いることで得られる。

ポリオール (1)、ポリカルボン酸 (2)、ポリイソシアネート (3) としては、前記ウレタ結合で変性されたポリエステル (i-a) と同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。

ポリイソシアネート (3) の比率は、イソシアネート基 $[\text{NCO}]$ と、水酸基を有するポリエステルの水酸基 $[\text{OH}]$ の等量比 $[\text{NCO}] / [\text{OH}]$

として、通常 $5/1 \sim 1/1$ 、好ましくは $4/1 \sim 1.2/1$ 、さらに好ましくは $2.5/1 \sim 1.5/1$ である。

$[NCO]/[OH]$ を上記範囲にすることで、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点で有利になる。

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (a) 中の 1 分子当たり含有するイソシアネート基は、通常 1 個以上、好ましくは、平均 $1.5 \sim 3$ 個、さらに好ましくは、平均 $1.8 \sim 2.5$ 個である。

1 分子当たり 1 個以上とすることで、ウレア変性ポリエステルの分子量が高くなり、耐ホットオフセット性が向上する。

NCO 含量 (NCO 当量) は、通常 $500 \sim 10000$ 、好ましくは、 $700 \sim 8000$ 、特に好ましくは $1000 \sim 5000$ である。

アミン類 (b) としては、ジアミン (b1)、3～6 価またはそれ以上のポリアミン (b2)、アミノアルコール (b3)、アミノメルカプタン (b4)、アミノ酸 (b5)、および b1～b5 のアミノ基をブロックしたもの (b6) などが挙げられる。

ジアミン (b1) としては、炭素数 6～23 の芳香族ジアミン (フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど)；炭素数 5～20 の脂環式ジアミン (4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミノシクロヘキサン、イソホロレンジアミンなど)；および炭素数 2～18 の脂肪族ジアミン (エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど) などが挙げられる。

3～6 価またはそれ以上のポリアミン (b2) としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。

アミノアルコール (b 3) としては、炭素数 2 ~ 12 のものが挙げられ、具体例としてはエタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。

アミノメルカプタン (b 4) としては、炭素数 2 ~ 12 のものが挙げられ、具体例としてはアミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。

アミノ酸 (b 5) としては、炭素数 2 ~ 12 のものが挙げられ、具体例としてはアミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。

b 1 ~ b 5 のアミノ基をブロックしたもの (b 6) としては、前記 b 1 ~ b 5 のアミン類と炭素数 3 ~ 8 のケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。

これらアミン類 (b) のうち好ましいものは、b 1 (特に 4, 4' ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミンおよびエチレンジアミン) および b 1 と少量の b 2 (特にジエチレントリアミン) の混合物である。混合物の比率は、b 1 と b 2 のモル比で、通常 100 / 0 ~ 100 / 10、好ましくは 100 / 0 ~ 100 / 5 である。

さらに、必要により反応停止剤を用いてウレア変性ポリエステルの子量を調整することができる。反応停止剤としては、モノアミン (ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの (ケチミン化合物) などが挙げられる。

アミン類 (b) の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー (a) 中のイソシアネート基 $[NCO]$ と、アミン類 (b) 中のアミノ基 $[NHR]$ (R は水素又はアルキル基) の等量比 $[NCO] / [NHR]$ とし

て、通常 $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは $1.2/1 \sim 1/1.2$ である。

アミン類 (b) として b 3 ~ b 5 を用いる場合は、[NCO] と (b) 中の活性水素含有基 (アミノ基と水酸基、メルカプト基またはカルボキシル基の合計) [YH_x] との等量比 [NCO]/[YH_x] として、通常 $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは $1.2/1 \sim 1/1.2$ である。

等量比を上記範囲にすることで、ウレア変性ポリエステル (i-b) の分子量が高くなり、耐ホットオフセット性が向上する。

本発明 [I] においては、ウレア結合で変性されたポリエステル (i-b) 中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合とウレタン結合の比は、通常 $10/0 \sim 1/9$ であり、好ましくは $8/2 \sim 2/8$ 、さらに好ましくは、 $6/4 \sim 3/7$ である。ウレア結合にウレタン結合を導入することで、耐ホットオフセット性が向上する。

ウレア結合とウレタン結合の含量は、ウレア結合とウレタン結合の総和の当量として、通常 $300 \sim 8000$ 、好ましくは、 $400 \sim 5000$ 、特に好ましくは $600 \sim 4000$ である。

本発明のウレタン結合および/またはウレア変性ポリエステル (i) は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。

変性ポリエステル (i) の重量平均分子量は、通常 1 万以上、好ましくは 2 万 ~ 1000 万、さらに好ましくは 3 万 ~ 100 万である。この範囲にすることで耐ホットオフセット性が向上する。

変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエ

ステル (ii) を用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。(i) 単独の場合は、数平均分子量は、通常 20000 以下、好ましくは 10000 ~ 100000、さらに好ましくは 20000 ~ 80000 である。この範囲にすることで低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上する。

数平均分子量および重量平均分子量の測定方法は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いてポリスチレン換算として公知の方法で測定できる。

本発明においては、前記ウレタン結合および/またはウレア結合で変性されたポリエステル (i) の単独使用だけでなく、この (i) と共に、変性されていないポリエステル (ii) をトナーバインダー成分として含有させることもできる。(ii) を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。

(ii) としては、前記 (i) のポリエステル成分と同様なポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも (i) と同様である。

また、(ii) は無変性のポリエステルだけでなく、ウレタン結合、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばアミド結合で変性されていてもよい。

アミド結合で変性する方法としては、ポリエステル (ii) を重縮合する時に、(1)、(2) とともにポリアミンまたはアミノアルコールを共縮合する方法などが挙げられる。ポリアミン、アミノアルコールとしては、前述の (b1) ~ (b3) と同様なものが挙げられる。

(i) と (ii) は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、

耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、(i)のポリエステル成分と(ii)は類似の組成が好ましい。

(ii)を含有させる場合の(i)と(ii)の重量比は、耐ホットオフセット性及び耐熱保存性と低温定着性の両立の面の観点から、通常5/95~80/20、好ましくは5/95~30/70、さらに好ましくは5/95~25/75、特に好ましくは7/93~20/80である。

(ii)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)のクロマトグラムにおいて、1000~10000、好ましくは1500~10000、さらに好ましくは2000~8000の範囲にピーク分子量を有することが好ましい。この範囲にすることで、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点で有利である。

(ii)の水酸基価は5以上であることが好ましく、さらに好ましくは10~120、特に好ましくは20~80である。この範囲にすることで耐熱保存性と低温定着性の両立の面で有利になる。

(ii)の酸価は通常0~120、好ましくは0~50、さらに好ましくは0~30である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすい傾向がある。

本発明[I]において、トナーバインダーのガラス転移点(T_g)は通常35~85℃、好ましくは45~70℃である。35℃以上にすることでトナーの耐熱保存性が向上し、85℃以下にすることで低温定着性が向上する。理由は不明ながら、本発明のトナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。

トナーバインダーの貯蔵弾性率(G')としては、測定周波数20Hz

zにおいて 10000 dyne/cm^2 となる温度 (T_s) が、通常 100°C 以上、好ましくは $110\sim 200^\circ\text{C}$ である。 100°C 以上にするこ
とで耐ホットオフセット性が向上する。

トナーバインダーの粘性としては、測定周波数 20 Hz において 1000 ポイズとなる温度 (T_η) が、通常 180°C 以下、好ましくは $90\sim 160^\circ\text{C}$ である。 180°C 以下にすることで低温定着性が向上する。

すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、 T_s は T_η より高いことが好ましい。言い換えると T_s と T_η の差 ($T_s - T_\eta$) は 0°C 以上が好ましい。さらに好ましくは 10°C 以上であり、特に好ましくは 20°C 以上である。差の上限は特に限定されない。

また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、 T_η と T_g の差 ($T_\eta - T_g$) は $0\sim 100^\circ\text{C}$ が好ましい。さらに好ましくは $10\sim 90^\circ\text{C}$ であり、特に好ましくは $20\sim 80^\circ\text{C}$ である。

本発明の着色剤としては公知の染料、顔料および磁性粉を用いることができる。具体的には、カーボンブラック、スーダンブラックSM、ファーストイエローG、ベンジジンイエロー、ピグメントイエロー、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、バラニトアニリンレッド、トルイジンレッド、カーミンFB、ピグメントオレンジR、レーキレッド2G、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、メチルバイオレットBレーキ、フタロシアニンブルー、ピグメントブルー、プリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエローGG、カヤセットYG、オラゾールブラウンB、オイルピンクOP、マグネタイト、鉄黒などが挙げられる。

着色剤の含有量は通常 $2\sim 15$ 重量%、好ましくは $3\sim 10$ 重量%で

ある。

また、トナーバインダー、着色剤とともに離型剤としてワックスを含有させることもできる。

本発明のワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。

カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1,18-オクタデカンジオールジステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。

これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。

本発明のワックスの融点は、通常40～160℃であり、好ましくは50～120℃、さらに好ましくは60～90℃である。融点が40℃未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160℃を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。

また、ワックスの熔融粘度は、融点より20℃高い温度での測定値と

して、5～1000cpsが好ましく、さらに好ましくは10～100cpsである。1000cpsを超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。

トナー中のワックスの含有量は通常0～40重量%であり、好ましくは3～30重量%、特に好ましくは10～25重量%である。

本発明のトナーにおいては、さらに、荷電制御剤および流動化剤を使用することもできる。

荷電制御剤としては、公知のものすなわち、ニグロシン染料、4級アンモニウム塩化合物、4級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、サリチル酸金属塩、スルホン酸基含有ポリマー、含フッ素系ポリマー、ハロゲン置換芳香環含有ポリマーなどが挙げられる。

荷電制御剤の含有量は通常0～5重量%である。

流動化剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ粉末、酸化チタン粉末、炭酸カルシウム粉末など公知のものを用いることができる。

本発明〔Ⅰ〕のトナーの製造方法は特に限定されるものではないが、下記発明〔Ⅱ〕の方法、および発明〔Ⅲ〕のトナーバインダーを公知の方法で球形化する方法などで得ることができる。

発明〔Ⅲ〕のトナーバインダーを球形化する方法としては、以下の①～③の方法などで製造することができる。

①：粉砕トナーの球形化

トナーバインダー、着色剤からなるトナー材料を熔融混練後、微粉砕したものをハイブリタイザー、メカノフュージョンなどを用いて機械的に球形化する方法。

②：スプレードライ法

トナー材料をトナーバインダーが可溶な溶剤に溶解分散後、スプレードライ装置を用いて脱溶剤して球形トナーを得る方法。

③：分散造粒法（例えば 特開平 9-15902 号公報に記載の方法）

トナー材料をトナーバインダーが可溶な溶剤に溶解分散後、攪拌下トナーバインダーの貧溶媒（例えば水）に分散させ、次いで溶剤を溜去しトナー粒子を形成させ、冷却後に、固液分離、乾燥して、球形トナーを得る方法。

これらのうち好ましいものは、③分散造粒法であり、特に分散相となる貧溶媒が水系媒体である分散造粒法が好ましい。

水系媒体中での分散造粒法で用いられる、予めトナーバインダーを溶解する溶剤としては、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトンなどが挙げられる。

また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

分散剤としては、水溶性高分子（ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロースなど）、無機粉末（炭酸カルシウム粉末、リン酸カルシウム粉末、シリカ微粉末など）および界面活性剤（ラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムなど）など公知のものが使用できる。

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、固液分離後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

次に、発明〔Ⅱ〕について詳述する。

本発明〔Ⅱ〕のトナーは、水系媒体中で、反応性基含有プレポリマー

(α) からなる分散体を形成させ、(α) と伸長剤および／または架橋剤(β) との反応により、(α) を伸長および／または架橋させて形成させた粒子からなる。

反応性基含有プレポリマー(α) が有する反応性基と、伸長剤および／または架橋剤(β) の組み合わせとしては、下記①、②などが挙げられる。

①該(α) が有する反応性基が、活性水素化合物と反応可能な官能基($\alpha 1$) であり、該(β) が活性水素基含有化合物($\beta 1$) の組み合わせ。

②該(α) が有する反応性基が活性水素含有基($\alpha 2$) であり、該(β) が活性水素含有基と反応可能な化合物($\beta 2$) の組み合わせ。

これらのうち①がより好ましい。

上記①において、活性水素化合物と反応可能な官能基($\alpha 1$) としては、イソシアネート基($\alpha 1 a$)、ブロック化イソシアネート基($\alpha 1 b$)、エポキシ基($\alpha 1 c$)、酸無水物基($\alpha 1 d$) および酸ハライド基($\alpha 1 e$) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、($\alpha 1 a$)、($\alpha 1 b$) および($\alpha 1 c$) であり、特に好ましいものは、($\alpha 1 a$) および($\alpha 1 b$) である。

ブロック化イソシアネート基($\alpha 1 b$) としては、イソシアネート基をフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたものなどが挙げられる。

活性水素基含有化合物($\beta 1$) としては、ブロック化されていてもよいポリアミン類($\beta 1 a$)、ポリオール類($\beta 1 b$)、ポリメルカプタン類($\beta 1 c$) および水($\beta 1 d$) などが挙げられる。これらのうち好

ましいものは、(β 1 a)、(β 1 b)および(β 1 d)であり、さらに好ましいものは、(β 1 a)および(β 1 d)であり、特に好ましいものは、ブロック化されたポリアミン類および(β 1 d)である。

(β 1 a)のうち、ポリアミン類としては、ジアミン(β 1 a-1)および3~6価またはそれ以上のポリアミン(β 1 a-2)が挙げられる。ブロック化されたポリアミン類としてはケチミン化合物が好ましい。

ジアミン(β 1 a-1)としては、前述の発明[I]に用いた(b 1)と同様なものが挙げられ、3~6価またはそれ以上価のポリアミン(β 1 a-2)としては、(b 2)と同様なものが挙げられる。また好ましいものも同様である。

ポリアミン類が、脱離可能なブロック化剤でブロック化された化合物としては、前記ポリアミン類と炭素数3~8のケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。

ポリオール類(β 1 b)としては、発明[I]に用いたポリオール(1)と同様なものが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコール(特にエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール)およびビスフェノール類(特にビスフェノールA)のアルキレンオキサイド付加物(特にエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの2~3モル付加物)である。

ポリメルカブタン類(β 1 c)としては、エチレンジチオール、1,4-ブタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオールなどが挙げられる。

さらに、必要により(β 1)と共に反応停止剤を用いることができる。

反応停止剤としては、モノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど）；モノアミンをブロックしたもの（ケチミン化合物など）；モノオール（メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、フェノール；モノメルカプタン（ブチルメルカプタン、ラウリルメルカプタンなど）などが挙げられる。

前述の②におけるプレポリマー（ α ）が有する活性水素含有基（ α 2）としては、ブロック化されていてもよいアミノ基（ α 2 a）、水酸基（アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基）（ α 2 b）、メルカプト基（ α 2 c）及びカルボキシ基（ α 2 d）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、（ α 2 a）、（ α 2 b）であり、特に好ましいものは、（ α 2 b）である。

ブロック化されたアミノ基としては、アミノ基をケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）と反応させて得られるケチミン基、オキサゾリン基などが挙げられる。

活性水素含有基と反応可能な化合物（ β 2）としては、ポリイソシアネート類（ β 2 a）、ポリエポキシサイド類（ β 2 b）、ポリカルボン酸類（ β 2 c）、ポリ酸無水物類（ β 2 d）およびポリ酸ハライド類（ β 2 e）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、（ β 2 a）および（ β 2 b）であり、さらに好ましいものは、（ β 2 a）である。

ポリイソシアネート類（ β 2 a）としては、前記発明【I】に用いたポリイソシアネート（3）と同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。

ポリエポキシサイド類（ β 2 b）としては、ポリグリシジルエーテル（エチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコー

ルジグリシジルエーテル、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、フェノールノボラックグリシジレート化合物など）；ジエンオキサイド（ペンタジエンジオキサイド、ヘキサジエンジオキサイドなど）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、ポリグリシジルエーテルである。

ポリカルボン酸類（ $\beta 2 c$ ）としては、前記発明 [I] に用いたポリカルボン酸（2）と同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。

ポリカルボン酸無水物（ $\beta 2 d$ ）としては、ピロメリット酸無水物などが挙げられる。

ポリ酸ハライド類（ $\beta 2 e$ ）としては、前記（ $\beta 2 c$ ）の酸ハライド（酸クロライド、酸ブロマイド、酸アイオダイド）などが挙げられる。

さらに、必要により（ $\beta 2$ ）と共に反応停止剤を用いることができる。反応停止剤としては、モノイソシアネート（ラウリルイソシアネート、フェニルイソシアネートなど）、モノエポキシサイド（ブチルグリシジレートなど）、モノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど）；モノアミンをブロックしたもの（ケチミン化合物など）；モノオール（メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、フェノール；モノメルカプタン（ブチルメルカプタン、ラウリルメルカプタンなど）などが挙げられる。

プレポリマー（ α ）と伸長剤および／または架橋剤（ β ）との比率は、反応性基含有プレポリマー（ α ）中の反応性基の等量数 $[\alpha]$ と、（ β ）中の活性水素含有基 $[\beta]$ の等量数の比 $[\alpha]/[\beta]$ として、通常 $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは 1.2

／1～1／1.2である。なお、(β)が水(βle)の場合は水は2価の活性水素化合物として取り扱う。[α]／[β]を上記範囲にすることで、耐ホットオフセット性が向上する。

該ブレポリマー(α)としては、ポリエステルブレポリマー(αx)、エポキシ樹脂ブレポリマー(αy)及びポリウレタンブレポリマー(αz)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、(αx)及び(αy)であり、特に好ましいものは(αx)である。

ポリエステルブレポリマー(αx)としては、前記発明[I]に用いたポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の重縮合物などが挙げられ、好ましいものも同様である。

エポキシ樹脂ブレポリマー(αy)としては、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)とエピクロロヒドリンとの付加縮合物などが挙げられる。

ポリウレタンブレポリマー(αz)としては、ポリオール(1)とポリイソシアネート(3)の重付加物などが挙げられる。

(1)および(3)としては前記発明[I]に用いたものと同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。

(αx)、(αy)及び(αz)などに反応性基を含有させる方法としては、①；一方の構成成分を過剰に用いることで構成成分の官能基を末端に残存させる方法、②；①で得られたブレポリマーをさらに反応可能な官能基含有化合物と反応させる方法などが挙げられる。

①の方法で、水酸基含有ポリエステルブレポリマー、カルボキシル基含有ポリエステルブレポリマー、酸ハライド基含有ポリエステルブレポリマー、水酸基含有エポキシ樹脂ブレポリマー、エポキシ基含有エポキ

シ樹脂プレポリマー、水酸基含有ポリウレタンプレポリマー、イソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーが得られる。

構成成分の比率は、例えば、水酸基含有ポリエステルプレポリマーの場合、ポリオール（１）とポリカルボン酸（２）の比率が、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の等量比[OH]/[COOH]として、通常2/1～1/1、好ましくは1.5/1～1/1、さらに好ましくは1.3/1～1.02/1である。他の構成成分、末端のプレポリマーの場合も、構成成分が変わるだけで比率は同様である。

②の方法で、①で得られたプレポリマーに、ポリイソシアネートを反応させることでイソシアネート基含有プレポリマーが得られ、ブロック化ポリイソシアネートを反応させることでブロック化イソシアネート基含有プレポリマーが得られ、ポリエポキシサイドを反応させることでエポキシ基含有プレポリマーが得られ、ポリ酸無水物を反応させることで酸無水物基含有プレポリマーが得られる。

ポリイソシアネートとしては、前記発明[1]に用いたポリイソシアネート（３）と同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。

反応性基を含有する化合物の比率は、例えば、水酸基含有ポリエステルにポリイソシアネートを反応させてイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマーを得る場合、ポリイソシアネートの比率が、イソシアネート基[NCO]と、水酸基含有ポリエステルの水酸基[OH]の等量比[NCO]/[OH]として、通常5/1～1/1、好ましくは4/1～1.2/1、さらに好ましくは2.5/1～1.5/1である。他の構成成分、末端のプレポリマーの場合も、構成成分が変わるだけで比率は同様である。

該ブレポリマー（ α ）中の１分子あたりに含有する反応性基は、通常１個以上、好ましくは、平均１．５～３個、さらに好ましくは、平均１．８～２．５個である。上記範囲にすることで、（ α ）の伸長および／または架橋反応物の分子量が高くなり、耐ホットオフセット性が向上する。

（ α ）の数平均分子量は、通常５００～３００００、好ましくは１０００～２００００、さらに好ましくは２０００～１００００である。

（ α ）の重量平均分子量は、低温定着性とホットオフセット発生温度の差の観点から、通常１０００～５００００、好ましくは２０００～４００００、さらに好ましくは４０００～２００００である。

（ α ）の熔融粘度は、１００℃において、通常２０００ポイズ以下、好ましくは１０００ポイズ以下である。２０００ポイズ以下にすることで、少量の溶剤で粒度分布のシャープなトナーが得られる点で好ましい。

さらに、必要により（ β ）と共に反応停止剤を用いることができる。反応停止剤としては、前記発明〔１〕に用いたものと同様なものが挙げられる。

本発明のトナーにおいては、ブレポリマー（ α ）を伸長剤および／または架橋剤（ β ）によって水系媒体中で伸長反応および／または架橋反応させた樹脂（１）がトナーバインダー成分となる。該（１）の重量平均分子量は、耐ホットオフセット性の観点から、通常１万以上、好ましくは２万～１０００万、さらに好ましくは３万～１００万である。

また、該ブレポリマー（ α ）と共に、（ α ）と（ β ）との水系媒体中での反応時に、（ α ）および（ β ）と反応しないポリマー〔いわゆるデッドポリマー〕を系内に含有させることもできる。すなわち、トナーとした時のトナーバインダー成分として、ブレポリマー（ α ）を水系媒体

中で伸長反応および／または架橋反応させた樹脂（I）と共に、伸長反応も架橋反応もさせていない樹脂（II）を含有させることもできる。

デッドポリマーすなわち（II）を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、（I）単独使用より好ましい。

（I）と（II）は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、（I）を形成する（ α ）と、（II）であるデッドポリマーは類似の組成が好ましい。すなわち、（ α ）がポリエステルプレポリマー（ αx ）の場合には、デッドポリマーとしては、ポリオール（1）とポリカルボン酸（2）との重縮合物が好ましい。

（II）は、耐熱保存性と低温定着性の観点から、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）のクロマトグラムにおいて通常1000～10000、好ましくは1500～10000、さらに好ましくは2000～8000の範囲にピーク分子量を有することが好ましい。

（II）を含有させる場合の（I）と（II）の重量比は、通常5／95～80／20、好ましくは5／95～30／70、さらに好ましくは5／95～25／75、特に好ましくは7／93～20／80である。

重量比を上記範囲にすることで、耐ホットオフセット性が向上するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で有利になる。

本発明〔Ⅱ〕において、トナーバインダー成分のガラス転移点（ T_g ）は通常35～85℃、好ましくは45～70℃である。35℃以上にするすることでトナーの耐熱保存性が向上し、85℃以下にすることで低温定着性が向上する。理由は不明ながら、本発明のトナーにおいては、

公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。

トナーバインダー成分の貯蔵弾性率 (G') としては、測定周波数 20 Hz において 10000 dyne/cm^2 となる温度 (T_s) が、通常 100℃ 以上、好ましくは 110～200℃ である。100℃ 以上にすることで耐ホットオフセット性が向上する。

トナーバインダー成分の粘性としては、測定周波数 20 Hz において 1000 ポイズとなる温度 (T_η) が、通常 180℃ 以下、好ましくは 90～160℃ である。180℃ 以下にすることで低温定着性が向上する。

すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、 T_s は T_η より高いことが好ましい。言い換えると T_s と T_η の差 ($T_s - T_\eta$) は 0℃ 以上が好ましい。さらに好ましくは 10℃ 以上であり、特に好ましくは 20℃ 以上である。差の上限は特に限定されない。

また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、 T_η と T_g の差 ($T_\eta - T_g$) は 0～100℃ が好ましい。さらに好ましくは 10～90℃ であり、特に好ましくは 20～80℃ である。

本発明【II】に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。

混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。

着色剤としては発明【I】と同様公知の染料、顔料および磁性粉を用

いることができる。着色剤の含有量も発明〔Ⅰ〕と同様である。

また、ワックスを含有させることもできる。ワックスとしては発明〔Ⅰ〕と同様なものが挙げられ、また好ましいもの、含有量も同様である。

さらに、発明〔Ⅰ〕と同様荷電制御剤および流動化剤を使用することもでき、好ましいもの、含有量も同様である。

本発明において、 (α) の伸長反応および／または架橋反応により形成された粒子の粒径は、現像性と解像度の観点から、中位径(d_{50})は通常 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 15 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $4 \sim 8 \mu\text{m}$ である。

また、粒子は実質的に球形であることが好ましく、Wadellの実用球形度として、通常 $0.90 \sim 1.00$ 、好ましくは $0.95 \sim 1.00$ 、さらに好ましくは $0.98 \sim 1.00$ である。本発明においては、全トナー粒子個々の実用球形度が上記の範囲である必要はなく、個数平均として上記範囲内であればよい。

本発明〔Ⅱ〕のトナーの製法を説明する。

トナー粒子は、水系媒体中で反応性基含有プレポリマー (α) からなる分散体を、 (β) と反応させて形成される。

水系媒体中でプレポリマー (α) からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にプレポリマー (α) からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。

プレポリマー (α) と他のトナー原料(着色剤、離型剤、荷電制御剤など)は、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分

散させたほうがより好ましい。

また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を $2 \sim 20 \mu\text{m}$ にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常 $1000 \sim 30000 \text{ rpm}$ 、好ましくは $5000 \sim 20000 \text{ rpm}$ である。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常 $0.1 \sim 5$ 分である。

分散時の温度としては、通常、 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ (加圧下)、好ましくは $40 \sim 98^\circ\text{C}$ である。高温なほうが、プレポリマー (α) からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

プレポリマー (α) 100 部に対する水系媒体の使用量は、通常 $50 \sim 2000$ 重量部、好ましくは $100 \sim 1000$ 重量部である。 50 重量部未満では (α) の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。 20000 重量部を超えると経済的でない。

また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

分散剤としては、水溶性高分子 (ポリビニルアルコール、ヒドロキシ

エチルセルロースなど)、無機粉末(炭酸カルシウム粉末、リン酸カルシウム粉末、ハイドロキシアパタイト粉末、シリカ微粉末など)および界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムなど)など公知のものが使用できる。

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長および/または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

さらに、プレポリマー(α)からなる分散体の粘度を低くするために、(α)が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満であるか、水と共沸可能であることが除去が容易である点から好ましい。また、(β)としてポリオール類($\beta 1b$)を用いる場合は、溶剤の親水性が低いほうが好ましい。

該溶剤としては、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、トルエンなどが挙げられる。

プレポリマー(α)100部に対する溶剤の使用量は、通常0~300部、好ましくは0~100部、さらに好ましくは25~70部である。

溶剤を使用した場合は、伸長および/または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。

伸長および/または架橋反応時間は、プレポリマー(α)の有する反応性基構造と伸長剤および/または架橋剤類(β)の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分~40時間、好ましくは2~24時間である。

反応温度は、通常、0~150℃、好ましくは50~120℃である。

また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的には、例えばイソシアネートの反応の場合には、ジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

この分散体を伸長および／または架橋反応させて形成されたトナー粒子を遠心分離器、スパクラフィルター、フィルタープレスなどにより固液分離し、得られた粉末を乾燥することによって本発明のトナーが得られる。

得られた粉末を乾燥する方法としては、流動層式乾燥機、減圧乾燥機、循環乾燥機など公知の設備を用いて行うことができる。

また、必要に応じ、風力分級器などを用いて分級し、所定の粒度分布とすることもできる。

本発明のトナーは必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト、マグネタイト、および樹脂（アクリル樹脂、シリコーン樹脂など）により表面をコーティングしたフェライトなどのキャリアー粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いられる。

また、キャリアー粒子のかわりに帯電ブレードなどの部材と摩擦し、電氣的潜像を形成することもできる。

本発明のトナーは複写機、プリンターなどにより支持体（紙、ポリエステルフィルムなど）に定着して記録材料とされる。支持体に定着する方法としては

、公知の熱ロール定着方法、フラッシュ定着方法などが適用できる。

次に、発明【Ⅲ】のトナーバインダーについて詳述する。

ウレタン結合および／またはウレア結合で変性されたポリエステル

(i) のうちウレタン結合で変性されたポリエステル (i-a) としては、

水酸基を有するポリエステル (A) とポリイソシアネート (3) との反応物、あるいは (A) と (3) とポリオール (B) との反応物などが挙げられる。

ポリイソシアネート (3) としては、前記発明 [I] のポリイソシアネート (3) と同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。ポリオール (B) も前記発明 [I] のポリオール (B) と同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。

(A) と (B) の比率は、(A) の水酸基 $[OH_A]$ と (B) の水酸基 $[OH_B]$ の等量比 $[OH_A]/[OH_B]$ として、通常 $1/0 \sim 1/5$ 、好ましくは $1/0 \sim 1/3$ である。

(3) の比率は、前記発明 [I] の場合と同様に $[NCO]/[OH]$ として、通常 $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは $1.2/1 \sim 1/1.2$ である。また、(3) の含有量も発明 [I] と同様である。

さらに発明 [I] と同様なモノオールを使用することもできる。

水酸基を有するポリエステル (A) としては、ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) の重縮合物で、かつ (2) 中のカルボキシル基よりも (1) 中の水酸基のモル数を過剰に用いたものなどが挙げられる。

水酸基を有するポリエステルの 1 分子あたりに含有する水酸基は、通常 1 個以上、好ましくは、平均 $1.5 \sim 3$ 個、さらに好ましくは、平均 $1.8 \sim 2.5$ 個である。上記範囲にすることで、ウレタン変性ポリエステルの分子量が高くなり、耐ホットオフセット性が向上する。

ポリオール (1) およびポリカルボン酸 (2) としては、前記発明 [I] の (1) および (2) と同様なものが挙げられ、好ましいものも

同様である。

ポリオール（１）とポリカルボン酸（２）の比率も、前記発明〔Ⅰ〕の場合と同様である。

また、（Ａ）の分子量、水酸基価、酸価も前記発明〔Ⅰ〕の場合と同様である。

ウレア結合で変性されたポリエステル（i-b）としては、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（a）とアミン類（b）との反応物、あるいはアミノ基を有するポリエステルプレポリマーとポリイソシアネートとの反応物などが挙げられる。これらのうち、製造面から（a）と（b）との反応物が好ましい。

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（a）としては、ポリオール（１）とポリカルボン酸（２）との重縮合物でかつ活性水素含有基を有するポリエステルを、さらにポリイソシアネート（３）と反応させたものなどが挙げられる。

上記ポリエステルの有する活性水素含有基としては、水酸基（アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基）およびカルボキシ基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

ポリオール（１）、ポリカルボン酸（２）、ポリイソシアネート（３）、アミン類（b）としては、前記発明〔Ⅰ〕の（１）、（２）、（３）、（b）と同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。

また、それらの比率、含有量も発明〔Ⅰ〕と同様である。

さらに、必要により発明〔Ⅰ〕と同様な反応停止剤を用いることもできる。

本発明〔Ⅲ〕においても、ウレア結合で変性されたポリエステル（i

-b) 中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。

ウレア結合とウレタン結合の比は、耐ホットオフセット性の観点から、通常 $10/0 \sim 1/9$ であり、好ましくは $8/2 \sim 2/8$ 、さらに好ましくは、 $6/4 \sim 3/7$ である。

ウレア結合とウレタン結合の含量は、ウレア結合とウレタン結合の総和の当量として、通常 $300 \sim 8000$ 、好ましくは、 $400 \sim 5000$ 、特に好ましくは $600 \sim 4000$ である。

本発明のウレタン結合および/またはウレア変性ポリエステル (i) は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。

変性ポリエステル (i) の重量平均分子量は、通常 1 万以上、好ましくは 2 万 \sim 1000 万、さらに好ましくは 3 万 \sim 100 万である。この範囲にすることで耐ホットオフセット性が向上する。

変性ポリエステルの数平均分子量は、特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。

数平均分子量および重量平均分子量の測定方法は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いてポリスチレン換算として公知の方法で測定できる。

ウレタン結合および/またはウレア結合で変成されていないポリエステル (ii) としては、前記 (i) のポリエステル成分と同様なポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも (i) と同様である。

また、(ii) は無変性のポリエステルだけでなく、ウレタン結合、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばアミド結合で変性されていてもよい。

アミド結合で変性する方法としては、ポリエステル (ii) を重縮合する時に、(1)、(2) とともにポリアミンまたはアミノアルコールを共縮合する方法などが挙げられる。ポリアミン、アミノアルコールとしては、前記発明 [I] の (b1) ~ (b3) と同様なものが挙げられる。

(i) と (ii) は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、(i) のポリエステル成分と (ii) は類似の組成が好ましい。

(i) と (ii) の重量比は、耐ホットオフセット性及び耐熱保存性と低温定着性の両立面の観点から、通常 5 / 95 ~ 80 / 20、好ましくは 5 / 95 ~ 30 / 70、さらに好ましくは 5 / 95 ~ 25 / 75、特に好ましくは 7 / 93 ~ 20 / 80 である。

(ii) は、発明 [I] と同様、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) のクロマトグラムにおいて、1000 ~ 10000、好ましくは 1500 ~ 10000、さらに好ましくは 2000 ~ 8000 の範囲にピーク分子量を有することが好ましい。この範囲にすることで、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点で有利である。

(ii) の水酸基価、酸価は発明 [I] と同様である。

本発明 [III] における、トナーバインダーのガラス転移点 (T_g)、貯蔵弾性率 (G')、($T_s - T_\eta$)、粘性の値、($T_\eta - T_g$) も発明 [I] の場合と同様である。

本発明 [III] のトナーバインダーの具体例としては、以下のものなどが挙げられる。

①ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物とイソフタル酸との重縮合物をイソホロンジイソシアネートでウレタン化したポリエス

テルと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸との重縮合物との混合物

②ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物／ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸との重縮合物をイソホロンジイソシアネートでウレタン化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物／ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸との重縮合物との混合物

③ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸との重縮合物と、1,4-ブタンジオールとをイソホロンジイソシアネートでウレタン化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸との重縮合物との混合物

④ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸との重縮合物と、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とをイソホロンジイソシアネートでウレタン化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸との重縮合物との混合物

⑤ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とイソフタル酸との重縮合物をジフェニルメタンジイソシアネートでウレタン化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とイソフタル酸との重縮合物との混合物

⑥ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物／ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸／ドデセニルコハク酸無水物との重縮合物をジフェニルメタンジイソシアネートでウレタン化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モ

ル付加物／ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸との重縮合物との混合物

⑦ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸との重縮合物と、1,4-ブタンジオールとをトルエンジイソシアネートでウレタン化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸との重縮合物との混合物

⑧ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸との重縮合物と、1,4-ブタンジオールとをヘキサメチレンジイソシアネートでウレタン化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸との重縮合物との混合物

⑨ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物／ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸との重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたプレポリマーを、イソホロンジアミンでウレア化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物／ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸との重縮合物との混合物

⑩ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物／ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸との重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたプレポリマーを、イソホロンジアミンでウレア化したポリエステルと、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸との重縮合物との混合物

⑪ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸との重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたプレポリマーを、ヘキサメチレンジアミンでウレア化したポリエステルと、ビスフェ

ノールAエチレンオキサイド2モル付加物／ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸との重縮合物との混合物

⑫ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物／ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸／ドデセニルコハク酸無水物との重縮合物をジフェニルメタンジイソシアネートと反応させたプレポリマーを、ヘキサメチレンジアミンでウレア化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物／ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸との重縮合物との混合物

⑬ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とイソフタル酸との重縮合物をトルエンジイソシアネートと反応させたプレポリマーを、ヘキサメチレンジアミンでウレア化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とイソフタル酸との重縮合物との混合物

本発明のトナーバインダーは以下の方法などで製造することができる。

水酸基を有するポリエステル(A)は、ポリカルボン酸(2)とポリオール(1)とを、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150～280℃に加熱し、脱水縮合することで得られる。反応末期の反応速度を向上させるために減圧にすることも有効である。

ウレタン結合で変性されたポリエステル(i)は50～140℃にて、(A)および必要により用いるポリオール(B)にポリイソシアネート(C)を反応させることで得られる。反応させる際に、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤(トルエ

ン、キシレンなど) ; ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) ; エステル類 (酢酸エチルなど) ; アミド類 (ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど) およびエーテル類 (テトラヒドロフランなど) などのイソシアネート (C) に対して不活性なものが挙げられる。

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (a) は 50 ~ 140 °C にて、前記水酸基を有するポリエステルにポリイソシアネート (3) を反応させることで得られる。反応させる際に、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤 (トルエン、キシレンなど) ; ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) ; エステル類 (酢酸エチルなど) ; アミド類 (ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど) およびエーテル類 (テトラヒドロフランなど) などのイソシアネート (3) に対して不活性なものが挙げられる。

ウレア結合で変性されたポリエステル (i) は、(a) とアミン類 (b) とを 50 ~ 140 °C にて、必要により溶剤の存在下に反応させることにより得られる。使用可能な溶剤としては、上記 (a) の製造時に使用したものと同様である。

変性されていないポリエステル (ii) は、水酸基を有するポリエステル (A) と同様な方法で得られる。

(i) と (ii) を混合する方法としては、① (i) および (ii) をこれらが可溶な溶剤に溶解し混合後、溶剤を溜去する方法、② (i) と (ii) を押し出し機などの混練機を用いて熔融混合する方法などが挙げられる。混合の際に温度を高くするとエステル交換反応により (i) と

(ii) の交換が起こってしまい、低温定着性と耐ホットオフセット性が悪化する。従って、混合時の温度は、通常 170℃以下、好ましくは 150℃以下、さらに好ましくは 120℃以下である。

また、エステル交換反応を抑えるために、公知のエステル交換防止剤（リン酸アルキルエステルなど）を用いることもできる。

①の溶剤を用いた混合法において、溶剤を低温で容易に溜去するため、(i) と (ii) の溶剤溶液を水に分散後、水分散物から溶剤を溜去することもできる。本方法では、溶剤を溜去後に、分散物を水から濾別、洗浄、乾燥することでトナーバインダーが得られる。使用可能な溶剤としては、上記ウレタン化反応に使用可能な溶剤と同様なものが挙げられる。容易に溜去するために、沸点が 100℃以下の溶剤が特に好ましい。

本発明【Ⅲ】のトナーバインダーは、本発明【Ⅰ】のトナーに用いられる以外に、いわゆる混練粉碎トナーに用いることもできる。

前述の着色剤、離型剤、荷電制御剤などの種々の添加剤等を乾式ブレンドした後、熔融混練され、その後、ジェットミルなどを用いて微粉碎し、さらに風力分級し、粒径が通常 2～20 μm の粒子として得られる。

実施例

以下実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。実施例中に使用される原料のうち試薬以外のものについては、原料名、機能及びメーカー（又は商品名）の順に次に示す。

シアニンプルー KRO / 着色剤 / 山陽色素（株）製

カーボンブラック / 着色剤 / 三菱化学（株）製 MA100

ハイドロキシアパタイト 10%懸濁液／分散剤／日本化学工業（株）
製スーパータイト 10
コロイダルシリカ／流動化剤／日本アエロジル製アエロジル R 9 7 2
モンタンワックス／離型剤／ヘキストジャパン製 WE-40

実施例 I-1

（トナーバインダーの合成）

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 343 部、イソフタル酸 166 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 230℃で 8 時間反応し、さらに 10～15 mmHg の減圧で 5 時間反応した後、110℃まで冷却し、トルエン中にてイソホロンジイソシアネート 17 部を入れて 110℃で 5 時間反応を行い、次いで脱溶剤し、重量平均分子量 72000 のウレタン変性ポリエステル（i-1）を得た。

上記と同様にビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 570 部、テレフタル酸 217 部を常圧下、230℃で 6 時間重縮合し、GPC ピーク分子量 2400、水酸基価 51、酸価 5 の変性されていないポリエステル（ii-1）を得た。

ウレタン変性ポリエステル（i-1）200 部と変性されていないポリエステル（ii-1）800 部を酢酸エチル 2000 部に溶解、混合し、トナーバインダー（TB1）の酢酸エチル溶液を得た。

一部減圧乾燥し、トナーバインダー（TB1）を単離した。T_g は 55℃、T_η は 128℃、T_s は 140℃であった。

（トナーの作成）

ビーカー内に前記のトナーバインダー (TB1) の酢酸エチル溶液 240 部、離型剤としてのトリメチロールプロパントリベヘネート (融点 58℃、熔融粘度 24 c p s) 20 部、シアニンプルー K R O 4 部を入れ、50℃にて TK 式ホモミキサーで 12000 r p m で攪拌し、均一に溶解、分散させ、トナー材料溶液を作成した。

別のビーカー内にイオン交換水 706 部、ハイドロキシアパタイト 10% 懸濁液 294 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.2 部を入れ均一に溶解した。ついで 50℃に昇温し、TK 式ホモミキサーで 12000 r p m に攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し 10 分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、粒径 d 50 が 6 μ m のトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子 100 部にコロイダルシリカ 0.5 部をサンプルミルにて混合して、本発明のトナー (T-I1) を得た。トナー粒子の実用球形化度は 0.98 であった。評価結果を表 1 に示す。

実施例 I-2

(トナーバインダーの合成)

イソシアネートをトルエンジイソシアネート 14 部に変え、ウレタン化反応温度を 80℃にする以外は実施例 I-1 と同様に反応し、重量平均分子量 98000 のウレタン変性ポリエステル (i-2) を得た。

同様にビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 363 部、イソフタル酸 166 部を実施例 1 と同様に重縮合し、ピーク分子量 4300、水酸基価 25、酸価 7 の変性されていないポリエステル (ii-

2) を得た。

ウレタン変性ポリエステル (i-2) 250 部と変性されていないポリエステル (ii-2) 750 部を酢酸エチル 2000 部に溶解、混合し、トナーバインダー (TB2) の酢酸エチル溶液を得た。

一部減圧乾燥し、トナーバインダー (TB2) を単離した。T_g は 56℃、T_η は 135℃、T_s は 152℃であった。

(トナーの作成)

離型剤をペンタエリスリトールテトラベヘネート (融点 81℃、熔融粘度 25 c p s) に換え、溶解温度および分散温度を 60℃に変える以外は実施例 I-1 と同様にし、粒径 d₅₀ が 6 μm の本発明のトナー (T-I 2) を得た。トナー粒子の実用球形化度は 0.97 であった。評価結果を表 1 に示す。

実施例 I-3

(トナーバインダーの合成)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 724 部、イソフタル酸 276 部およびジブチルチンオキシド 2 部を入れ、常圧で 230℃で 8 時間反応し、さらに 10~15 mmHg の減圧で 5 時間反応した後、160℃まで冷却して、これに 32 部の無水フタル酸を加えて 2 時間反応した。次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート 188 部と 2 時間反応を行いイソシアネート含有プレポリマー (α1) を得た。

次いでプレポリマー (α1) 267 部とイソホロンジアミン 14 部を

50℃で2時間反応させ、重量平均分子量64000のウレア変性ポリエステル(i-3)を得た。

上記と同様にビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、テレフタル酸138部およびイソフタル酸138部を常圧下、230℃で6時間重縮合し、次いで10～15mmHgの減圧で5時間反応して、ピーク分子量2300、水酸基価55、酸価1の変性されていないポリエステル(ii-3)を得た。

ウレア変性ポリエステル(i-3)200部と変性されていないポリエステル(ii-3)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(TB3)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。

一部減圧乾燥し、トナーバインダー(TB3)を単離した。T_gは52℃、T_ηは123℃、T_sは132℃であった。

(トナーの作成)

トナーバインダー(TB3)の酢酸エチル/MEK溶液を実施例I-2と同様にトナー化し、粒径d₅₀が6μmの本発明のトナー(T-I3)を得た。トナー粒子の実用球形化度は0.96であった。評価結果を表1に示す。

実施例 I-4

(トナーバインダーの合成)

実施例I-3と同様にして、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物669部、イソフタル酸274部および無水トリメリット酸20部を重縮合した後、イソホロンジイソシアネート154部を反応させ

水酸基含有プレポリマー ($\alpha 2$) を得た。

次いでプレポリマー ($\alpha 2$) 213部とイソホロンジアミン9.5部およびジブチルアミン0.5部を実施例 I-3 と同様に反応し、重量平均分子量 79000 のウレア変性ポリエステル (i-4) を得た。

ウレア変性ポリエステル (i-4) 200部と実施例 I-3 で合成した変性されていないポリエステル (ii-3) 800部を酢酸エチル/MEK (1/1) 混合溶剤 2000部に溶解、混合し、トナーバインダー (TB4) の酢酸エチル/MEK溶液を得た。

一部減圧乾燥し、トナーバインダー (TB4) を単離した。T_gは52℃、T_ηは129℃、T_sは151℃であった。

(トナーの作成)

トナーバインダー (TB4) の酢酸エチル/MEK溶液を実施例 I-1 と同様にトナー化し、粒径 d₅₀ が 6 μm の本発明のトナー (T-I 4) を得た。トナー粒子の実用球形化度は 0.97 であった。評価結果を表 1 に示す。

比較例 I-1

(トナーバインダーの合成)

ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 354部およびイソフタル酸 166部をジブチルチンオキシド 2部を触媒として重縮合し、重量平均分子量 8,000 の比較トナーバインダー (CTB1) を得た。

比較トナーバインダー (CTB1) の T_gは57℃、T_ηは136℃、T_sは133℃であった。

(トナーの作成)

ピーカー内に前記の比較トナーバインダー (CTB1) 100部、酢酸エチル溶液200部、シアニンブルーKRO4部を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。次いで実施例I-1と同様にトナー化し、粒径d50が6 μ mの比較トナー (CT-I1) を得た。トナー粒子の実用球形化度は0.98であった。評価結果を表1に示す。

実施例IV-1～IV-4および比較例IV-1

(トナーの作成)

本発明のトナーバインダー (TB1) ～ (TB4) または比較トナーバインダー (CTB1) を100部、グリセリントリベヘネート7部およびシアニンブルーKRO.4部を下記の方法でトナー化した。

まず、ヘンシェルミキサ (三井三池化工機 (株) 製 FM10B) を用いて予備混合した後、二軸混練機 ((株) 池貝製 PCM-30) で混練した。ついで超音速ジェット粉砕機ラボジェット (日本ニューマチック工業 (株) 製) を用いて微粉砕した後、気流分級機 (日本ニューマチック工業 (株) 製 MDS-I) で分級し粒径d50が5～20 μ mのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部にコロイダルシリカ0.5部をサンプルミルにて混合して、トナー (T-IV1) ～ (T-IV4) および比較トナー (CT-IV1) を得た。

評価結果を表1に示す。

実施例IV-5

(トナーバインダーの合成)

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物343部、イソフタル酸166部を実施例I-1と同様に重縮合した後、メチルエチルケトン(MEK)中にて、1,4-ブタンジオール7部およびイソホロンジイソシアネート34部を入れて80℃で8時間反応を行い、重量平均分子量68000のウレタン変性ポリエステル(i-5)を得た。

ウレタン変性ポリエステル(i-5)200部と実施例I-2で合成した変性されていないポリエステル(ii-2)800部を実施例I-1と同様に溶解後、溶剤除去し、本発明のトナーバインダー(TB5)を得た。
T_gは55℃、T_ηは129℃、T_sは151℃であった。

(トナーの作成)

実施例IV-1と同様にトナー化し、トナー(T-IV5)を得た。

評価結果を表1に示す。

実施例II-1

(ケチミン化合物の製造例)

攪拌棒および温度計のついた反応槽中にイソホロンジアミン30部とメチルエチルケトン70部を仕込み、50℃で5時間反応を行いケチミン化合物(B1)を得た。

(トナーの製造例)

ビーカー内にイソシアネート含有プレポリマー(α1)15.4部、変性されていないポリエステル[デッドポリマー](ii-3)64部、酢酸エチル78.6部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、ペンタエリスリトールテトラベヘネート20部、シアニンプルーKRO4部を入れ、60℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、

分散させた。最後に、ケチミン化合物 ($\beta 1$) 2.7部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液 (S1) とする。

ビーカー内にイオン交換水 706部、ハイドロキシアパタイト 10%懸濁液 294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.2部を入れ均一に溶解した。ついで 60℃ に昇温し、TK式ホモミキサーで 12000rpm に攪拌しながら、上記トナー材料溶液 (S1) を投入し 10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃ まで昇温して、ウレア化反応をさせながら溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、粒径 d_{50} が 6 μm のトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子 100部にコロイダルシリカ 0.5部をサンプルミルにて混合して、本発明のトナー (T-II1) を得た。

トナー (T-II1) 中のトナーバインダー成分の、重量平均分子量は 14000、数平均分子量は 2000、ガラス転移点 (T_g) は 52℃ であった。評価結果を表 1 に示す。

実施例 II-2

(トナーの製造例)

ビーカー内にプレポリマー ($\alpha 2$) 15.5部、デッドポリマー (ii-3) 64部、酢酸エチル 78.8部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、トリメチロールプロパントリベヘネート 20部、シアニンプルー KRO4部を入れ、50℃ にて TK式ホモミキサーで 12000rpm で攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物 ($\beta 1$) 2.4部およびジブチルアミン 0.036部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液 (S2) とする。

トナー材料溶液 (S 2) を用い、分散温度を 50℃ に変える以外は実施例 II-1 と同様にしてトナー化し、粒径 d_{50} が 6 μm の本発明のトナー (T-II 2) を得た。

トナー (T-II 2) 中のトナーバインダー成分の、重量平均分子量は 18000、数平均分子量は 2000、ガラス転移点 (T_g) は 52℃ であった。評価結果を表 1 に示す。

実施例 II-3

(ブレポリマーの製造例)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 724 部、イソフタル酸 276 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 230℃ で 8 時間反応し、さらに 10～15 mmHg の減圧で脱水しながら 5 時間反応した後、160℃ まで冷却して、これに 32 部の無水フタル酸を加えて 2 時間反応した。次いで、80℃ まで冷却し、トルエン中にてイソホロンジイソシアネート 188 部と 2 時間反応を行い重量平均分子量 13000 のイソシアネート基含有ブレポリマー ($\alpha 3$) を得た。

(デッドポリマーの製造例)

上記と同様にビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 654 部、テレフタル酸ジメチルエステル 516 部を常圧下、230℃ で 6 時間重縮合し、次いで 10～15 mmHg の減圧で脱水しながら 5 時間反応して、ピーク分子量 2400、水酸基価 2 のデッドポリマー (ii-4) を得た。

(トナーの製造例)

ビーカー内に前記のプレポリマー ($\alpha 3$) 15.4部、デッドポリマー (ii-4) 64部、トルエン40部およびメチルエチルケトン (MEK) 40部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、ペンタエリスリトールテトラベヘネート20部、シアニンプルーKRO4部を入れ、60℃にてTK式ホモキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、伸長剤として1,4-ブタンジオール0.33部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液 (S3) とする。

トナー材料溶液 (S3) を実施例II-1と同様にウレタン化反応させながらトナー化し、粒径d50が6 μ mの本発明のトナー (T-II3) を得た。

トナー (T-II3) 中のトナーバインダー成分の、重量平均分子量は11000、数平均分子量は2000、ガラス転移点 (T_g) は52℃であった。評価結果を表1に示す。

実施例II-4

(プレポリマーの製造例)

実施例II-3と同様にして、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物669部、イソフタル酸274部および無水トリメリット酸20部を重縮合した後、イソホロンジイソシアネート154部を反応させ、重量平均分子量15000のイソシアネート基含有プレポリマー ($\alpha 4$) を得た。

(トナーの製造例)

ビーカー内に前記のプレポリマー ($\alpha 4$) 15.5部、デッドポリマー (ii-4) 64部、トルエン40部およびMEK40部を入れ、攪拌

し溶解した。次いで、トリメチロールプロパントリベヘネート20部、シアニンプルーKRO4部を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、伸長剤としてビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物1.1部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液(S4)とする。

トナー材料溶液(S4)を用い、分散温度を50℃に変える以外は実施例II-3と同様にしてトナー化し、粒径d50が6 μ mの本発明のトナー(T-II4)を得た。

トナー(T-II4)中のトナーバインダー成分の、重量平均分子量は14000、数平均分子量は2000、ガラス転移点(Tg)は52℃であった。評価結果を表1に示す。

実施例II-5

(プレポリマーの製造例)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物360部、イソフタル酸166部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応した後、160℃まで冷却して、重量平均分子量9000の水酸基含有プレポリマー(α 5)を得た。

(トナーの製造例)

ビーカー内に前記のプレポリマー(α 5)15.3部、デッドポリマー(ii-4)63.6部、トルエン40部および酢酸エチル40部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、ペンタエリスリトールテトラベヘネート

20部、シアニンプルーKRO4部を入れ、60℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、伸長剤としてジフェニルメタンジイソシアネート1.1部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液(S5)とする。上記トナー材料溶液(S5)を実施例II-3と同様にトナー化し、粒径d50が6 μ mの本発明のトナー(T-II5)を得た。

トナー(T-II5)中のトナーバインダー成分の、重量平均分子量は16000、数平均分子量は2100、ガラス転移点(Tg)は52℃であった。評価結果を表1に示す。

実施例II-6

(プレポリマーの製造例)

実施例II-5と同様にして、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物392部、イソフタル酸166部および無水トリメリット酸13部を重縮合させ、重量平均分子量15000の水酸基含有プレポリマー(α 6)を得た。

(トナーの製造例)

ビーカー内に前記のプレポリマー(α 6)15.4部、デッドポリマー(ii-4)63.7部、トルエン40部および酢酸エチル40部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、トリメチロールプロパントリベヘネート20部、シアニンプルーKRO4部を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、伸長剤としてジフェニルメタンジイソシアネートと1,4-ブタンジオールの2:1反応物を2.1部加え溶解させた。これをトナー材料溶液

(S 6) とする。

トナー材料溶液 (S 6) を用い、分散温度を 50℃ に変える以外は実施例 II-5 と同様にしてトナー化し、粒径 d_{50} が 6 μm の本発明のトナー (T-II 6) を得た。

トナー (T-II 6) 中のトナーバインダー成分の、重量平均分子量は 21000、数平均分子量は 2200、ガラス転移点 (T_g) は 52℃ であった。評価結果を表 1 に示す。

表 1

トナー No	粉体流動性	耐熱保存性 (%)	GLOSS (℃)	HOT (℃)
(T-I 1)	0.39	13	135	170
(T-I 2)	0.41	9	145	200
(T-I 3)	0.38	20	130	180
(T-I 4)	0.37	19	150	230 以上
(CT-I 1)	0.35	21	150	160
(T-IV 1)	0.28	31	135	165
(T-IV 2)	0.27	29	145	190
(T-IV 3)	0.27	33	130	180
(T-IV 4)	0.29	30	150	230 以上
(T-IV 5)	0.29	30	140	190
(CT-IV 1)	0.27	28	150	160

(T-Ⅱ 1)	0. 3 7	1 9	1 3 0	1 8 5
(T-Ⅱ 2)	0. 3 6	1 7	1 5 0	2 3 0 以上
(T-Ⅱ 3)	0. 3 8	2 0	1 3 0	1 7 0
(T-Ⅱ 4)	0. 3 9	1 8	1 5 0	2 0 0
(T-Ⅱ 5)	0. 3 6	2 0	1 3 0	1 8 0
(T-Ⅱ 6)	0. 3 4	1 6	1 5 5	2 2 0

[評価方法]

①粉体流動性

ホソカワミクロン製パウダーテスターを用いて静かさ密度を測定した。

流動性の良好なトナーほど静かさ密度は大きい。

②耐熱保存性

トナーを50℃×8時間保管後、42メッシュのふるいにて2分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性とした。

耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。

③光沢発現温度 (G L O S S)

市販カラー複写機 (C L C - 1 ; キヤノン製) の定着装置からオイル供給装置を取り除き、定着ロール上のオイルを除去した改造機を用いて定着評価した。定着画像の60°光沢が10%以上となる定着ロール温度をもって光沢発現温度とした。

④ホットオフセット発生温度 (H O T)

上記G L O S Sと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

実施例 I-5

(トナーバインダーの合成)

ウレタン変性ポリエステル (i-2) 350 部と変性されていないポリエステル (ii-2) 650 部を酢酸エチル 3000 部に溶解、混合し、トナーバインダー (TB6) の酢酸エチル溶液を得た。

一部減圧乾燥し、トナーバインダー (TB6) を単離した。T_g は 58℃、T_η は 145℃、T_s は 170℃であった。

(トナーの作成)

トナーバインダー (TB6) の酢酸エチル溶液 300 部、モンタンワックス 5 部およびカーボンブラック 8 部をトナー材料として用いる以外は実施例 I-2 と同様にし、粒径 d₅₀ が 6 μm の本発明のトナー (T-I 5) を得た。トナー粒子の実用球形化度は 0.97 であった。評価結果を表 2 に示す。

実施例 I-6

(トナーの作成)

着色剤をカーボンブラック 8 部に変える以外は実施例 I-4 と同様にし、トナーバインダー (TB4) をトナー化し、粒径 d₅₀ が 6 μm の本発明のトナー (T-I 6) を得た。トナー粒子の実用球形化度は 0.96 であった。評価結果を表 2 に示す。

実施例 I-7

(トナーバインダーの合成)

ウレア変性ポリエステル (i-4) 300部と変性されていないポリエステル (ii-2) 700部を酢酸エチル/MEK (1/1) 3000部に溶解、混合し、トナーバインダー (TB7) の酢酸エチル溶液を得た。

一部減圧乾燥し、トナーバインダー (TB7) を単離した。T_gは57℃、T_ηは143℃、T_sは172℃であった。

(トナーの作成)

トナーバインダー (TB7) の酢酸エチル/MEK溶液300部、モンタンワックス5部およびカーボンブラック8部をトナー材料として用いる以外は実施例 I-1と同様にし、粒径d₅₀が6 μmの本発明のトナー (T-I 7) を得た。トナー粒子の実用球形化度は0.95であった。評価結果を表2に示す。

実施例 IV-6 および IV-7

(トナーバインダーの合成)

ウレタン変性ポリエステル (i-5) 300部と変性されていないポリエステル (ii-2) 700部を実施例 I-1と同様に溶解後、脱溶剤し、本発明のトナーバインダー (TB8) を得た。

T_gは57℃、T_ηは144℃、T_sは165℃であった。

ウレア変性ポリエステル (i-4) 300部と変性されていないポリエステル (ii-2) 700部を実施 I-3と同様に混合し、トナーバインダー (TB9) を得た。T_gは57℃、T_ηは143℃、T_sは172℃であった。

(トナーの作成)

トナーバインダー (TB8) および (TB9) を、離型剤および着色剤を、

モンタンワックス 5 部、カーボンブラック 8 部に変える以外は実施例 IV-1 と同様にしてトナー化して、トナー (T-IV 6) および (T-IV 7) を得た。

評価結果を表 2 に示す。

実施例 II-7

(トナーの製造例)

着色剤をカーボンブラック 8 部に変える以外は実施例 II-2 と同様にしてトナー化し、粒径 d_{50} が $6 \mu m$ の本発明のトナー (T-II 7) を得た。評価結果を表 2 に示す。

実施例 II-8

(トナーの製造例)

ビーカー内に前記のプレポリマー ($\alpha 4$) 28.8 部、変性されていないポリエステル [デッドポリマー] (ii-2) 69.2 部、酢酸エチル 99 部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、モンタンワックス 5 部およびカーボンブラック 8 部を入れ、 $50^{\circ}C$ にて TK 式ホモミキサーで 12000 rpm で攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物 ($\beta 1$) 4.4 部およびジブチルアミン 0.068 部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液 (S 8) とする。

トナー材料溶液 (S 8) を用いる以外は実施例 II-1 と同様にしてトナー化し、粒径 d_{50} が $6 \mu m$ の本発明のトナー (T-II 8) を得た。

トナー (T-II 8) 中のトナーバインダー成分の、重量平均分子量は 28000、数平均分子量は 4300、ガラス転移点 (T_g) は $57^{\circ}C$

であった。評価結果を表 2 に示す。

実施例 II-9

(トナーの製造例)

ビーカー内に前記のプレポリマー ($\alpha 4$) 15.5 部、デッドポリマー (ii-4) 64 部、酢酸エチル 80 部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、トリメチロールプロパントリベヘネート 20 部、カーボンブラック 8 部を入れ、50℃にて TK 式ホモミキサーで 12000 rpm で攪拌し、均一に溶解、分散させた。これをトナー材料溶液 (S9) とする。

トナー材料溶液 (S9) を用い、分散温度を 50℃に変える以外は実施例 II-3 と同様な操作をすることで水のみによる伸長反応を伴うトナー化をし、粒径 d_{50} が 6 μm の本発明のトナー (T-II9) を得た。

トナー (T-II9) 中のトナーバインダー成分の、重量平均分子量は 16000、数平均分子量は 2000、ガラス転移点 (T_g) は 52℃であった。評価結果を表 2 に示す。

実施例 II-10

(デッドポリマーの製造例)

ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 327 部、イソフタル酸ジメチルエステル 213 部を実施例 II-3 と同様に重縮合し、ビーク分子量 4200、水酸基価 3 のデッドポリマー (ii-5) を得た。

(トナーの製造例)

ビーカー内に前記のプレポリマー ($\alpha 4$) 28.8 部、デッドポリマー (ii-5) 69.2 部、トルエン 50 部および MEK 50 部を入れ、

攪拌し溶解した。次いで、モンタンワックス 5 部およびカーボンブラック 8 部を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、伸長剤として1,4-ブタンジオール0.54部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液(S10)とする。

トナー材料溶液(S10)を用いる以外は実施例II-3と同様にしてトナー化し、粒径d50が6μmの本発明のトナー(T-II10)を得た。

トナー(T-II10)中のトナーバインダー成分の、重量平均分子量は23000、数平均分子量は4200、ガラス転移点(Tg)は56℃であった。評価結果を表2に示す。

実施例II-11

(トナーの製造例)

着色剤をカーボンブラック 8 部に変える以外は実施例II-6と同様にしてトナー化し、粒径d50が6μmの本発明のトナー(T-II11)を得た。評価結果を表2に示す。

実施例II-12

(トナーの製造例)

ビーカー内に前記のプレポリマー(α6)28.8部、デッドポリマー(ii-5)69.5部、トルエン50部および酢酸エチル50部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、モンタンワックス 5 部およびカーボンブラック 8 部を入れ、60℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、伸長剤としてジフェニル

メタンジイソシアネート 1.7 部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液 (S 1 2) とする。

トナー材料溶液 (S 1 2) を用いる以外は実施例 II-5 と同様にしてトナー化し、粒径 d_{50} が $6 \mu m$ の本発明のトナー (T-II 1 2) を得た。

トナー (T-II 1 2) 中のトナーバインダー成分の、重量平均分子量は 34000、数平均分子量は 4400、ガラス転移点 (T_g) は $57^\circ C$ であった。評価結果を表 2 に示す。

表 2

トナー No	粉体流動性	耐熱保存性 (%)	MFT ($^\circ C$)	HOT ($^\circ C$)
(T-I 5)	0.36	6	130	230 以上
(T-I 6)	0.37	18	110	230
(T-I 7)	0.35	8	130	230 以上
(T-IV 6)	0.27	31	125	230 以上
(T-IV 7)	0.28	27	130	230 以上
(T-II 7)	0.36	17	115	230
(T-II 8)	0.34	9	125	230 以上
(T-II 9)	0.37	16	115	220
(T-II 10)	0.39	12	120	230
(T-II 11)	0.37	18	115	220
(T-II 12)	0.35	8	125	230

[評価方法]

①粉体流動性

ホソカワミクロン製パウダーテスターを用いて静かさ密度を測定した。
流動性の良好なトナーほど静かさ密度は大きい。

②耐熱保存性

トナーを50℃×8時間保管後、42メッシュのふるいにて2分間ふるい、金網上の重量基準による残存率をもって耐熱保存性とした。
耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。

③最低定着温度(MFT)

市販白黒複写機(SF8400A;シャープ製)を用いて定着評価した。定着画像をバットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって最低定着温度とした。

④ホットオフセット発生温度(HOT)

上記MFTと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもって定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

産業上の利用可能性

以上のように、本発明のトナー及びトナーバインダーは、プリンターや複写機に用いて高品質な画像を形成するのに適している。

請 求 の 範 囲

1. トナーバインダーおよび着色剤からなるトナーにおいて、該トナーがWadellの実用球形度0.90～1.00の粒子からなり、該トナーバインダーがウレタン結合および／またはウレア結合で変性されたポリエステル(i)からなることを特徴とするトナー。

2. 該変性ポリエステル(i)と共に、ウレタン結合でもウレア結合でも変性されていないポリエステル(ii)を含有し、(i)と(ii)の重量比が5/95～80/20である請求項1記載のトナー。

3. 該変性されていないポリエステル(ii)が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)のクロマトグラムにおいて1000～10000の範囲にピーク分子量を有し、かつ5以上の水酸基価を有するものである請求項2記載のトナー。

4. 該変性されたポリエステル中(i)のウレア結合とウレタン結合の比が10/0～1/9である請求項1記載のトナー。

5. トナー粒子が、水系媒体中で形成された粒子である請求項1記載のトナー。

6. トナーバインダーおよび着色剤からなるトナーにおいて、水系媒体中の反応性基含有プレポリマー(α)からなる分散体を伸長剤お

よび／または架橋剤 (β) により伸長反応および／または架橋反応させた樹脂粒子からなることを特徴とするトナー。

7. 該伸長反応および／または架橋反応が、着色剤の存在下に行われる請求項 6 記載のトナー。

8. 該プレポリマー (α) が有する反応性基が、活性水素化合物と反応可能な官能基 ($\alpha 1$) であり、該 (β) が活性水素を含有する化合物 ($\beta 1$) である請求項 6 記載のトナー。

9. 該 ($\beta 1$) が、ブロック化されていてもよいポリアミン類 ($\beta 1 a$)、ポリオール類 ($\beta 1 b$)、ポリメルカプタン類 ($\beta 1 c$) および水 ($\beta 1 d$) からなる群から選ばれる 1 種以上である請求項 8 記載のトナー。

10. 該 ($\beta 1 a$) が、ケチミン化合物である請求項 9 記載のトナー。

11. 該プレポリマー (α) が有する反応性基が活性水素含有基であり、該 (β) が、ポリイソシアネート類 ($\beta 2 a$)、ポリエポキシイド類 ($\beta 2 b$)、ポリカルボン酸類 ($\beta 2 c$)、ポリ酸無水物類 ($\beta 2 d$) およびポリ酸ハライド類 ($\beta 2 c$) からなる群から選ばれる 1 種以上の化合物である請求項 6 記載のトナー。

12. 該プレポリマー (α) が有する活性水素含有基が、ブロック化されていてもよいアミノ基、水酸基、メルカプト基およびカルボキシル基からなる群から選ばれる官能基である請求項1記載のトナー。

13. 該 (α) が、ポリエステルプレポリマー (αx)、エポキシ樹脂プレポリマー (αy) またはポリウレタンプレポリマー (αz) である請求項6記載のトナー。

14. 該 (α) の100℃における熔融粘度が2000ポイズ以下である請求項6記載のトナー。

15. 該トナーバインダーが、該プレポリマー (α) を水系媒体中で伸長反応および/または架橋反応させた樹脂 (I) と、伸長反応も架橋反応もさせていない樹脂 (II) からなり、(I) と (II) の重量比が5/95~80/20である請求項6記載のトナー。

16. 該トナーバインダーのガラス転移点 (T_g) が35~85℃であり、測定周波数20Hzにおける貯蔵弾性率が10000 dyne/cm²となる温度 (T_s) と粘性が1000ポイズとなる温度 (T_η) の差 ($T_s - T_\eta$) が0℃以上である請求項1~15のいずれか記載のトナー。

17. 該トナーバインダーの測定周波数20Hzにおける粘性が1000ポイズとなる温度 (T_η) とガラス転移点 (T_g) の差 (T_η

- T g) が 100℃以下である請求項 1～15 のいずれか記載のトナー。

18. 着色剤が、シアン、マゼンダまたはイエローの染料および／または顔料からなる請求項 1～15 のいずれか記載のトナー。

19. 融点が 50～120℃で、かつ融点より 20℃高い温度における熔融粘度が 5～1000 c p s であるワックスを、トナー中に 3～30 重量%含有する請求項 1～15 のいずれか記載のトナー。

20. ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) から誘導されるポリエステルからなるトナーバインダーにおいて、該ポリエステルが、ウレタン結合および／またはウレア結合で変性されたポリエステル (i) と、ウレタン結合でもウレア結合でも変性されていないポリエステル (ii) からなることを特徴とするトナーバインダー。

21. 該 (i) と (ii) の重量比が 5 / 95～80 / 20 である請求項 22 記載のトナーバインダー。

22. 該 (ii) が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) のクロマトグラムにおいて 1000～10000 の範囲にピーク分子量を有し、かつ 5 以上の水酸基価を有するものである請求項 20 または 21 記載のトナーバインダー。

23. 該変性ポリエステル (i) 中のウレア結合とウレタン結合

の比が $10/0 \sim 1/9$ である請求項 20 または 21 記載のトナーバインダー。

24. 該 (i) が、水酸基を有するポリエステル (A) とポリオール (B) とポリイソシアネート (3) から誘導されるウレタン結合で変性されたポリエステル (i-a) であり、(A) と (B) の比率が、(A) の水酸基 $[OH_A]$ と (B) の水酸基 $[OH_B]$ の等量比 $[OH_A]/[OH_B]$ として $1/0 \sim 1/5$ である請求項 20 または 21 記載のトナーバインダー。

25. 該トナーバインダーのガラス転移点 (T_g) が $35 \sim 85$ °C であり、測定周波数 20 Hz における貯蔵弾性率が 10000 dyne/cm^2 となる温度 (T_s) と粘性が 1000 ボイズとなる温度 (T_η) の差 ($T_s - T_\eta$) が 0 °C 以上である請求項 20 または 21 記載のトナーバインダー。

26. 該トナーバインダーの測定周波数 20 Hz における粘性が 1000 ボイズとなる温度 (T_η) とガラス転移点 (T_g) の差 ($T_\eta - T_g$) が 100 °C 以下である請求項 20 または 21 記載のトナーバインダー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04912

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ G03G9/087

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ G03G9/087

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-333906, A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 22 December, 1995 (22. 12. 95), Page 2, left column, lines 18 to 24 (Family: none)	1
X	JP, 63-56659, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 11 March, 1988 (11. 03. 88), Page 6 ; Table 3, "Jushi Kongoubutsu" No. 12, 13 (Family: none)	20-22 2, 3, 25, 26
X	JP, 9-43906, A (Canon Inc.), 14 February, 1997 (14. 02. 97), Page 18 ; Example 2 (Family: none)	20-22 2, 3
Y	JP, 63-174064, A (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), 18 July, 1988 (18. 07. 88), Page 3, upper right column, lines 3 to 7, lower left column, lines 4 to 11 (Family: none)	1-4, 20-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
--	---

Date of the actual completion of the international search
9 February, 1999 (09. 02. 99)

Date of mailing of the international search report
23 February, 1999 (23. 02. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04912

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 62-70859, A (Konica Corp.), 1 April, 1987 (01. 04. 87), Page 3, upper right column, lines 8 to 16 ; page 4, lower left column, lines 4 to 18 (Family: none)	1, 4, 23
Y	JP, 7-152202, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 June, 1995 (16. 06. 95), Page 2, left column, lines 1 to 6 (Family: none)	5
X	JP, 4-78862, A (Minolta Camera Co., Ltd.), 12 March, 1992 (12. 03. 92), Page 1, lower left column, lines 5 to 10 ; page 9, upper right column, line 2 to lower left column, line 11 (Family: none)	6, 7, 13-19 5
X	JP, 4-86828, A (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), 19 March, 1992 (19. 03. 92), Page 4, upper right column, line 17 to page 5, lower left column, line 4 (Family: none)	6, 13-19
X	JP, 4-110859, A (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), 13 April, 1992 (13. 04. 92), Page 4, upper right column, line 6 to page 6, upper right column, line 5 (Family: none)	6, 13-19
X	JP, 6-27726, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 4 February, 1994 (04. 02. 94), Page 2, lines 1 to 19 ; page 5 (Family: none)	6, 8-12
Y	JP, 4-36761, A (Minolta Camera Co., Ltd.), 6 February, 1992 (06. 02. 92), Page 1, lower left column, lines 5 to 18 (Family: none)	24
Y	JP, 8-272141, A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 18 October, 1996 (18. 10. 96), Page 2, left column, lines 2 to 7 (Family: none)	24
EX	JP, 10-10774, A (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), 16 January, 1998 (16. 01. 98), Page 1 (Family: none)	6-19

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/04912

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ G03G9/087

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ G03G9/087

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案登録公報	1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 7-333906, A (株式会社巴川製紙所) 22. 12 月. 1995 (22. 12. 95) 第2頁左欄第18~24行 (フ ァミリーなし)	1
X	JP, 63-56659, A (三井東圧化学株式会社) 11. 3 月. 1988 (11. 03. 88) 第6頁の表3の樹脂混合物N	20~22
Y	o. 12, 13 (ファミリーなし)	2, 3, 25, 26
X	JP, 9-43906, A (キャノン株式会社) 14. 2月. 19 97 (14. 02. 97) 第18頁の実施例2 (ファミリーなし)	20~22
Y		2, 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 02. 99

国際調査報告の発送日

23.02.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

栗原 由紀

印

2C 9112

電話番号 03-3581-1101 内線 3221

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 63-174064, A (大日本インキ化学工業株式会社) 18. 7月. 1988 (18. 07. 88) 第3頁右上欄第3~7行、第3頁左下欄第4~11行 (ファミリーなし)	1~4, 20 ~23
Y	J P, 62-70859, A (小西六写真工業株式会社) 1. 4月. 1987 (01. 04. 87) 第3頁右上欄第8~16行、第4頁左下欄第4~18行 (ファミリーなし)	1, 4, 23
Y	J P, 7-152202, A (日立化成工業株式会社) 16. 6月. 1995 (16. 06. 95) 第2頁左欄第1~6行 (ファミリーなし)	5
X	J P, 4-78862, A (ミノルタカメラ株式会社) 12. 3月. 1992 (12. 03. 92) 第1頁左下欄第5~10行、第9頁右上欄第2行~同頁左下欄第11行 (ファミリーなし)	6, 7, 13 ~19
Y		5
X	J P, 4-86828, A (大日本インキ化学工業株式会社) 19. 3月. 1992 (19. 03. 92) 第4頁右上欄第17行~第5頁左下欄第4行 (ファミリーなし)	6, 13~19
X	J P, 4-110859, A (大日本インキ化学工業株式会社) 13. 4月. 1992 (13. 04. 92) 第4頁右上欄第6行~第6頁右上欄第5行 (ファミリーなし)	6, 13~19
X	J P, 6-27726, A (三菱レイヨン株式会社) 4. 2月. 1994 (04. 02. 94) 第2頁第1~19行、第5頁 (ファミリーなし)	6, 8~12
Y	J P, 4-36761, A (ミノルタカメラ株式会社) 6. 2月. 1992 (06. 02. 91) 第1頁左下欄第5~18行 (ファミリーなし)	24
Y	J P, 8-272141, A (株式会社巴川製紙所) 18. 10月. 1996 (18. 10. 96) 第2頁左欄第2~7行 (ファミリーなし)	24
EX	J P, 10-10774, A (大日本インキ化学工業株式会社) 16. 1月. 1998 (16. 01. 98) 第1頁 (ファミリーなし)	6~19